



⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 58 018 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 100 58 018.1
㉑ Anmeldetag: 23. 11. 2000
㉒ Offenlegungstag: 29. 5. 2002

㉓ Int. Cl.⁷:
C 09 D 5/08
C 09 D 5/46
C 09 D 5/24
C 08 K 3/38
C 08 K 3/34
C 08 K 3/08
C 23 F 15/00

DE 100 58 018 A 1

㉔ Anmelder:
DaimlerChrysler AG, 70567 Stuttgart, DE

㉕ Erfinder:
Marten, Anita, Dipl.-Ing. (FH), 89134 Blaustein, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉖ Ausgangsmenge für eine spätere organische Beschichtung

㉗ Die Erfindung betrifft eine Ausgangsmenge für eine spätere organische Beschichtung wie Lacke, Folien, Grundierungen oder dgl. insbesondere für ein coil-Coating-Verfahren, bei dem das Ausgangsgemenge auf ein Substrat, bevorzugt ein Bandblech, aufgetragen und dieses dadurch vorbeschichtet wird. Das Ausgangsgemenge weist als Zusatzpartikel Borcarbid und/oder Siliziumcarbid und/oder Verbindungen von Übergangselementen oder Lanthaniden auf, deren elektrische Leitfähigkeit im metallischen Bereich ($\sigma > 10^2 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$ und $< 10^7 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$) angeordnet ist, wobei die Zusatzpartikel bei der späteren Beschichtung zumindest in einer Raumrichtung eine durchgehende körperliche Verbindung aufweisen.

DE 100 58 018 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Ausgangsgemenge für eine spätere organische Beschichtung gemäß dem Oberbegriff des Anspruch 1, wie sie bspw. aus der gattungsbildend zugrundegelegten DE 197 48 764 A1 als bekannt hervorgeht.

[0002] Aus der zugrundegelegten DE 197 48 764 A1 ist ein Ausgangsgemenge zur Herstellung von schweißbaren organischen Coil Coatings bekannt. Das Ausgangsgemenge weist neben den normalen organischen Bestandteilen, die später unter Aushärtung und/oder gegenseitiger Vernetzung die Matrix der Beschichtung bilden, als Zusatzpigmente in Mengen zwischen 40 und 70% Zink und/oder Aluminium und/oder Graphit und/oder Molybdändisulfid und/oder Ruß und/oder Eisenphosphid auf. Die Zusatzpigmente dienen zumindest z. T. zur Verbesserung bzw. zur Implementierung einer elektrischen Leitfähigkeit des Ausgangsgemenges, wodurch mit diesem Ausgangsgemenge ein Coil-Coating-Verfahren erst ermöglicht ist.

[0003] Bei diesem insbesondere in der metallverarbeitenden Industrie verwendeten Verfahren wird das Ausgangsgemenge auf ein Substrat, bevorzugt ein Bandblech, aufgetragen und ausgehärtet, wodurch dann dieses vorbeschichtet wird. Dadurch sind bspw. im Automobilbau Einsparung von Verfahrens- und Reinigungsschritten möglich, da es sich bei der Beschichtung um einen Korrosionsschutzprimer handeln kann, durch den das vorbehandelte Blech, z. B. aus Stahl, verzinktem und/oder anders vorbehandeltem Stahl oder aus Aluminium vor Korrosion geschützt ist. Die gewünschten vorbeschichteten Blechteile werden verformt, gestanzt, die erhaltenen Teile mittels diverser Verfahren wie Schweißen, Kleben, Nieten, Bördeln gefügt und anschließend das gefügte Teil, beispielsweise eine Fahrzeugkarosse oder Teile davon, der weiteren Beschichtung zugeführt.

[0004] Allerdings muß bei einem Ausgangsgemenge gemäß der DE 197 48 764 A1 in Kauf genommen werden, daß der Zusatz von Eisenphosphid die Gefahr der Phosphanentwicklung (PH_3), mit nicht unerheblicher Toxizität, im Falle von Hydrolyse und Verbrennung in sich trägt und Eisenphosphid zudem ein nicht unerheblicher Gesteigungspreis zugeordnet wird. Ferner besteht bei der Verwendung von umweltfreundlichem Wasser als Lösungsmittel stets die Gefahr einer Hydrolyse.

[0005] Aufgabe der Erfindung ist es, das vorbekannte Ausgangsgemenge dahingehend weiterzuentwickeln, daß bei einem Coil Coating Verfahren ein wäßrig basierendes oder zumindest wasserhaltiges Bindemittelsystems verwendet werden kann.

[0006] Die Aufgabe wird durch ein Ausgangsgemenge mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Durch die zumindest teilweise Ersetzung der aus der gattungsbildenden Schrift bekannten Zusatzpigmente durch die beanspruchten Zusatzpartikel sind die oben genannten Nachteile zumindest verringert und insbesondere beseitigt.

[0007] Ferner sind die beanspruchten Zusatzpartikel toxikologisch weniger bedenklich und weisen auch ein deutlich stabileres und damit besseres, meistens sogar metallisches Leitfähigkeitsverhalten auf. Bei einigen der beanspruchten Zusatzpartikel ist die gleichzeitige Anwesenheit eines unedlen Metalls, insbesondere Zink, für die Einstellung der korrosionsschützenden Eigenschaften der späteren aus dem erfindungsgemäßen Ausgangsgemenge hergestellten Beschichtung von Vorteil, bei anderen aber auch entbehrlich, um sowohl bezüglich elektrischem Leitvermögen als auch bezüglich korrosionsschützender Wirkung zu den geforderten bzw. zumindest vergleichbaren Resultaten zu gelangen. Unedle metallische Leiter neigen in der Regel zur Oxidaus-

bildung, was mit der Ausbildung von erhöhten Übergangswiderständen einher geht. Dies führt – je nach dem Ausbildungsgrad des Oxids – zur Abnahme des Leitvermögens und zu undefinierten Schwankungen im Leitvermögen und damit insbesondere zu verminderter Prozeß-Sicherheit beim Schweißen. Vorteilhaft ist deshalb die alleinige Anwendung einer Verbindung, die, ohne Zusatz eines unedlen metallischen Leiters, die geforderten Anforderungen erfüllt, wodurch zwangsläufig die Prozeß-Sicherheit erhöht wird. Dieser Anspruch kann mit der vorliegenden Erfindung bei günstiger Ausgestaltung erfüllt werden.

[0008] Des weiteren entwickeln sich beim Schweißen eines mit dem erfindungsgemäßen Ausgangsgemenge beschichteten Bleches keinerlei toxischen Gase wie bei der bekannten Verwendung von Phosphiden.

[0009] Für die Zusatzpartikel kommen neben den Verbindungen Borcarbid und Siliziumcarbid für den hier vorliegenden Anwendungsbereich die Übergangselemente Eisen, Mangan, Zirkon, Titan, Vanadium, Wolfram, und Molybdän und beispielsweise das Element Cer als Vertreter der Lanthanreihe, in verschiedenen, bevorzugt niederen Oxidationsstufen, in verschiedenen Verbindungen, die bevorzugt Oxide, Silicide, Carbide und Boride sind, in Frage.

[0010] Viele dieser Verbindungen treten auch als leitfähige Mischverbindungen (wie z. B. Eisentitanoxid) oder gemischt in verschiedenen Oxidationsstufen auf (z. B. Fe_3O_4). Außerdem können vorteilhafte Mischungen der genannten Verbindungen untereinander und/oder vorteilhaft Mischungen mit Zinkpulver eingesetzt werden. Zink bietet neben elektrischem Leitvermögen in Bezug auf Korrosionsangriff zusätzlich kathodischen Schutz bereits bei relativ geringen Zusatzmengen und ist relativ preiswert, weist aber auch die vorgenannten Nachteile auf.

[0011] Einige der genannten Verbindungen weisen sogar ein herausragend gutes Leitvermögen im metallischen Bereich auf, selbst noch bei Partikelgrößen im Bereich von oder kleiner 1 µm, eingebettet in eine nichtleitende, beispielsweise Polymermatrix, solange die Perkolation der leitenden Partikel untereinander gewährleistet oder die Beschichtung bei Partikelgrößen im Bereich der angestrebten Schichtdicke zumindest in einer Richtung mit dem Träger elektrisch durchverbunden ist.

[0012] Allgemein muß ein relativ hoher Anteil an Zusatzpartikeln zugesetzt werden, wenn die Perkolation der Zusatzpartikel in der fertigen Beschichtung gewährleistet sein soll, orientierungsmäßig liegt der Anteil Bindemittel zu Zusatzpartikeln beispielsweise im Bereich von 1 : 2 oder 1 : 3, wobei diese Zahlenwerte sehr durch Dichte und Partikelgröße der eingesetzten Zusatzpartikel oder der Partikelmischung, aber auch stark durch das Bindemittel beeinflusst werden.

[0013] Ein negativer Einfluß, vergleichbar der Oxidation bei den unedleren metallischen Leitern, der zu hohen Übergangswiderständen und schwer kontrollierbaren Leitwertschwankungen führt, ist bei den elektrisch leitenden Verbindungen vorteilhaft nicht zu beobachten. Für eine gleichmäßige Beschichtung müssen die Zusatzpartikel jedoch gut in das Bindemittel eingearbeitet werden, d. h. es wird eine weitgehend vollständige Umhüllung der Zusatzpartikeln mit Lackharz angestrebt, wobei das Bindemittel im allgemeinen einen hochhohmigen Charakter aufweist, was zwangsläufig immer mit einem generell deutlich niedriger liegenden Leitvermögen der Beschichtung in Vergleich zur Leitfähigkeit der Zusatzpartikel alleine einher geht. Hieraus resultiert der Wunsch nach einem möglichst hohen elektrischen Leitvermögen der eingesetzten Zusatzpartikel, da sich diese Eigenschaft direkt günstig auf die Realisierbarkeit von hochleitfähigen und damit z. B. schweißbaren Beschichtun-

gen auswirkt. Da der elektrische Widerstand in bekannter Weise mit ansteigender Schichtdicke zunimmt, ebenso bei Beschichtungen, werden letztendlich durch Verwendung von hochleitfähigen Zusatzpartikeln größere Schichtdicken als bisher bei einem vorgegebenen Widerstandsmaximalgrenzwert realisierbar. Die Möglichkeit, die Schichtdicke zu erhöhen, kann sich dann beispielsweise günstig auf den mit der Beschichtung erzielbaren Korrosionsschutz oder als Einsparmöglichkeit bei anderen Verfahrensschritten auswirken.

[0014] Entsprechend kann sich günstig auswirken, wenn das verwendete Bindemittel nicht hochohmig-isolierend sondern eine elektrische Eigenleitfähigkeit aufweist.

[0015] Geringe Partikelgrößen führen zu einer größeren Anzahl an Kontaktstellen bei der Perkolation und im Vergleich zu größeren Partikelgrößen zu einem höheren elektrischen Widerstand der fertigen Beschichtung. Da andererseits die Partikelgröße maximal im Bereich der angestrebten Schichtdicke liegen kann und, um ein Absetzen der Zusatzpartikel in der Beschichtungslösung zu vermeiden, tendenziell eher niedrig eingestellt werden muß, liegt die mögliche Bandbreite der Partikelgröße auf der Hand. Auch hieraus resultiert großes Interesse an einem möglichst hohen elektrischen Leitvermögen der verwendeten Zusatzpartikel.

[0016] Weiterhin besteht tendenziell Interesse an Zusatzpartikeln mit möglichst niedriger Dichte und damit höherem Volumen bei gleichen Gewichtsanteilen in der Beschichtungslösung. Perkolation findet dann früher statt, während ein Absetzen der Zusatzpartikel bei gleicher Partikelgröße dagegen vorteilhaft verzögert eintritt. Außerdem wird, gewichtsmäßig, weniger an Zusatzpartikeln verarbeitet, was ökonomisch wie ökologisch einwirkt, sowohl auf Materialbeschaffung als auf das Gewicht der fertigen Beschichtung, was letztendlich vorteilhaft in das Gewicht der fertigen Karosserie eingeht. Zusätzlich verschiebt sich das Gewichtsverhältnis Bindemittel zu Leitfähigkeitszusatzpartikeln entsprechend der Dichte und Partikelgröße der Zusatzpartikel zugunsten des Bindemittels.

[0017] Für die Karosserieproduktion ist gemäß Stand der Technik zum Widerstandsschweißen eine relativ hohe elektrische Leitfähigkeit der Beschichtung erforderlich, die, neben Gewährleistung des angestrebten Korrosionsschutzes, als Mindestanforderung für ein Coil Coating verstanden wird. Für andere Anwendungen, z.B. Beschichtungen oder Teile kann dagegen ein geringeres elektrisches Leitvermögen ausreichend oder sogar erwünscht sein.

[0018] Weitere wichtige Kriterien sind die Umweltverträglichkeit, die Sicherstellung der chemischen Stabilität bei den jeweiligen Anwendungsbedingungen, ökonomische wie ökologische Betrachtungen und anderes. Alle die genannten Anforderungen können vorteilhaft mit der vorliegenden Erfindung erreicht werden.

[0019] Die bisher eingesetzten Beschichtungslösungen für Coil Coating-Anwendungen arbeiten wahrscheinlich nur in Bindemittelsystemen die kaum wäßrig ausgestaltet sein können. Zusätze wie Zink Aluminium oder Eisenphosphid wären sonst pH-abhängig der Hydrolyse, Oxidation oder anderen chemischen Angriffen ausgesetzt, denen sie sich schwerlich widersetzen könnten. Unter den beanspruchten Zusatzpartikeln befinden sich dagegen Stoffe, die auch mit wäßriger oder wasserhaltiger Beschichtungslösung, die neutral, sauer oder alkalisch ausgestaltet sein kann, verträglich sind. Da sie chemisch sehr inert sind, werden sie auch im Falle eines Korrosionsangriffs nicht verändert, d. h. sie beeinflussen im Sinne von unterstützen kaum den Verlauf der Korrosion, wirken vielleicht positiv ein, im Sinne einer Diffusionsbarriere. Als Bindemittel kommen für die genannten Zusatzpartikel demnach sowohl organisch- wie wäßrig ba-

sierende wie wasserhaltige Systeme in Frage. Im Sinne einer ökologischen wie ökonomischen Lösung muß jedoch klar den wässrigen Systemen der Vorzug gegeben werden. Insofern ist die Anwendung der Zusatzpartikel beispielsweise in Verbindung mit dem in der DE 100 24 256.1 beschriebenen Bindemitteln zu empfehlen aber keineswegs darauf beschränkt.

[0020] Sinnvolle Ausgestaltungen der Erfindung sind den verbleibenden Ansprüchen entnehmbar. Im übrigen sind unterschiedliche Ausgangsgemenge in den nachfolgenden Beispielen angegeben.

Beispiele

Beispiel 1

15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnter Novolak, (Firma Bakelite)
1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel
45 g MoO₂, alternativ 15 g MoO₂ und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

Beispiel 2

15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnter Novolak, (Firma Bakelite)
1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel
45 g MoSi₂, alternativ 15 g MoSi₂ und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

Beispiel 3

15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnter Novolak, (Firma Bakelite)
1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel
45 g MoB, alternativ 15 g MoB und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

Beispiel 4

15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnter Novolak, (Firma Bakelite)
1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel
45 g MoB₂, alternativ 15 g MoB₂ und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

Beispiel 5

15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnter Novolak, (Firma Bakelite)
1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel
45 g Mo₂C, alternativ 15 g Mo₂C und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

Beispiel 6

15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnter Novolak, (Firma Bakelite)
1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel
45 g TiSi₂, alternativ 15 g TiSi₂ und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

Beispiel 7

15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnbarer Novolak, (Firma Bakelite)

1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel

45 g TiB_2 , alternativ 15 g TiB_2 und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

Beispiel 8

15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnbarer Novolak, (Firma Bakelite)

1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel

45 g Fe_2B , alternativ 15 g Fe_2B und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

Beispiel 9

15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnbarer Novolak, (Firma Bakelite)

1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel

45 g FeB, alternativ 15 g FeB und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

Beispiel 10

15 g im Wasser/Lösemittel-Gemisch verdünnbarer Novolak, (Firma Bakelite)

1,2 g Hexamethylentetramin alternativ Resol, alternativ Resol/Novolakgemisch, alternativ anderes Bindemittel

5 g TiO , alternativ 15 g TiO und 30 g Zinkpulver wird mit Wasser/Lösemittel-Gemisch auf 100 g ergänzt.

[0021] Das jeweilige Ausgangsgemenge wurde mit einem Raketengerät auf Probebleche in variierender Schichtdicke aufgetragen und thermisch gehärtet. Anschließend wurde der elektrische Widerstand durch Blech und Beschichtung bestimmt. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurde mit Elektroden gemessen, deren Auflageflächen die Dimensionen der Elektroden aufwiesen, wie sie bei einer elektrischen Punktschweißung eingesetzt werden.

[0022] Hierbei wurde festgestellt, daß mit den aus den erfindungsgemäßen Ausgangsgemengen hergestellten Beschichtungen die bei einer elektrischen Punktschweißung gestellten Anforderungen erfüllt werden.

[0023] Je nach Leitfähigkeit, Größe und Dichte der verwendeten Zusatzpartikel und Art des Bindemittels, Viskosität der Beschichtungslösung und dem Verhältnis Zusatzpartikel zu Bindemittelanteil können verschiedene Schichtdicken bis zum Erreichen des Grenzwertes realisiert werden. Die bei einem bestimmten geforderten Widerstandsmaximalwert erreichbaren Schichtdicken lagen im Bereich von 1 bis zu Werten über 20 μm .

[0024] Vergleichsmessungen an Beschichtungen gemäß dem Stand der Technik erreichten den Widerstandsmaximalwert oft schon bei geringeren Schichtdicken.

[0025] Die verwendeten Zusatzpartikel sind sinnvollerweise dahingehend ausgewählt, daß sie den wirtschaftlichen Aspekten und den Bedürfnissen des jeweiligen Anwendungsfalles genügen bzw. optimierte Eigenschaften, wie bspw. Partikelgröße, Konzentration, chemische Beständigkeit, elektrisches Leitvermögen, Dichte und/oder anderes, verliehen bekommen.

[0026] Ferner ist es zweckmäßig die verwendete Beschichtungslösung (Bindemittel und Formulierung) auf die zur Anwendung kommenden Zusatzpartikel und den An-

wendungsfall mit bestimmten Eigenschaften abzustimmen bzw. zu optimieren, so daß sie und die fertige Beschichtung bezüglich ihrer chemischen, physikalischen, ökonomischen und/oder ökologischen Eigenschaften möglichst vorteilhaft die jeweils gestellten Anforderung erfüllt.

[0027] Weiterhin wird günstigerweise die Viskosität der Beschichtungslösung, die Dichte und die Größe der Zusatzpartikel, die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Bindemittel und Zusatzpartikeln, das Verhältnis Zusatzpartikel zu Bindemittel, und die angestrebte Schichtdicke der fertigen Beschichtung im Hinblick auf den jeweiligen Anwendungsfall vorteilhaft aufeinander abgestimmt.

[0028] Für die Anwendung im Coil-Coating-Bereich wird eine möglichst hohe Eigenleitfähigkeit Partikelgröße und Korrosionsbeständigkeit auf den jeweiligen Trägermaterialien, bei möglichst niedriger Dichte und Konzentration der Zusatzpartikel angestrebt. Die Bindemittelformulierung ist vorteilhafterweise so ausgestaltet ist, daß die fertige, möglichst dünne, gleichmäßige und porenfreie Beschichtung eine maximale Haftung auch bei extremer Verformung und Beladung mit Zusatzpartikeln, bei guter Korrosionsbeständigkeit bzw. minimaler Durchlässigkeit auf den verschiedenen Trägermaterialien in verschiedenen Medien und Umweltbedingungen aufweist. Insbesondere gilt dies vor den Hintergrund einer stabilen Technologie und einer ausreichenden Berücksichtigung von Umweltschutzaspekten.

[0029] In vorteilhafter Weise kann die Erfindung auch auf die Herstellung leitfähiger Kunststoffteile angewendet werden.

Patentansprüche

1. Ausgangsgemenge für eine spätere organische Beschichtung wie Lacke, Folien, Grundierungen oder dgl. insbesondere für ein Coil-Coating-Verfahren, bei dem das Ausgangsgemenge auf ein Substrat, bevorzugt ein Bandblech, aufgetragen und dieses dadurch vorbeschichtet wird, **dadurch gekennzeichnet**,

daß das Ausgangsgemenge als Zusatzpartikel Borcarbid und/oder Siliziumcarbid und/oder Verbindungen von Übergangselementen und/oder Lanthaniden aufweist,

deren elektrische Leitfähigkeit bevorzugt im metallischen Bereich ($\sigma > 10^2 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$ bis $\sigma < 10^7 \text{ 1}/\Omega\text{cm}$) angeordnet ist und

daß die Zusatzpartikel bei der späteren Beschichtung zumindest in einer Raumrichtung eine durchgehende körperliche Verbindung aufweisen.

2. Ausgangsgemenge nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Übergangselement Eisen und/oder Mangan und/oder Zirkon und/oder Titan und/oder Molybdän und/oder Vanadium und/oder Wolfram in bevorzugt niederen Oxidationsstufen ist.

3. Ausgangsgemenge nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lanthanid Cer ist.

4. Ausgangsgemenge nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusatzpartikel Oxide und/oder Carbide und/oder Silicide und/oder Boride und/oder Kombinationen und/oder Mischverbindungen daraus sind.

5. Ausgangsgemenge nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsgemenge unedele Metalle in elementaren Zustand, bevorzugt Zink und/oder Aluminium aufweisen kann.